

CARLOS MARIA MARTINS DA SILVA CORRÊA

DOUTOR EM QUÍMICA PELAS UNIVERSIDADES DE OXFORD E DO PORTO
PROFESSOR AUXILIAR DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

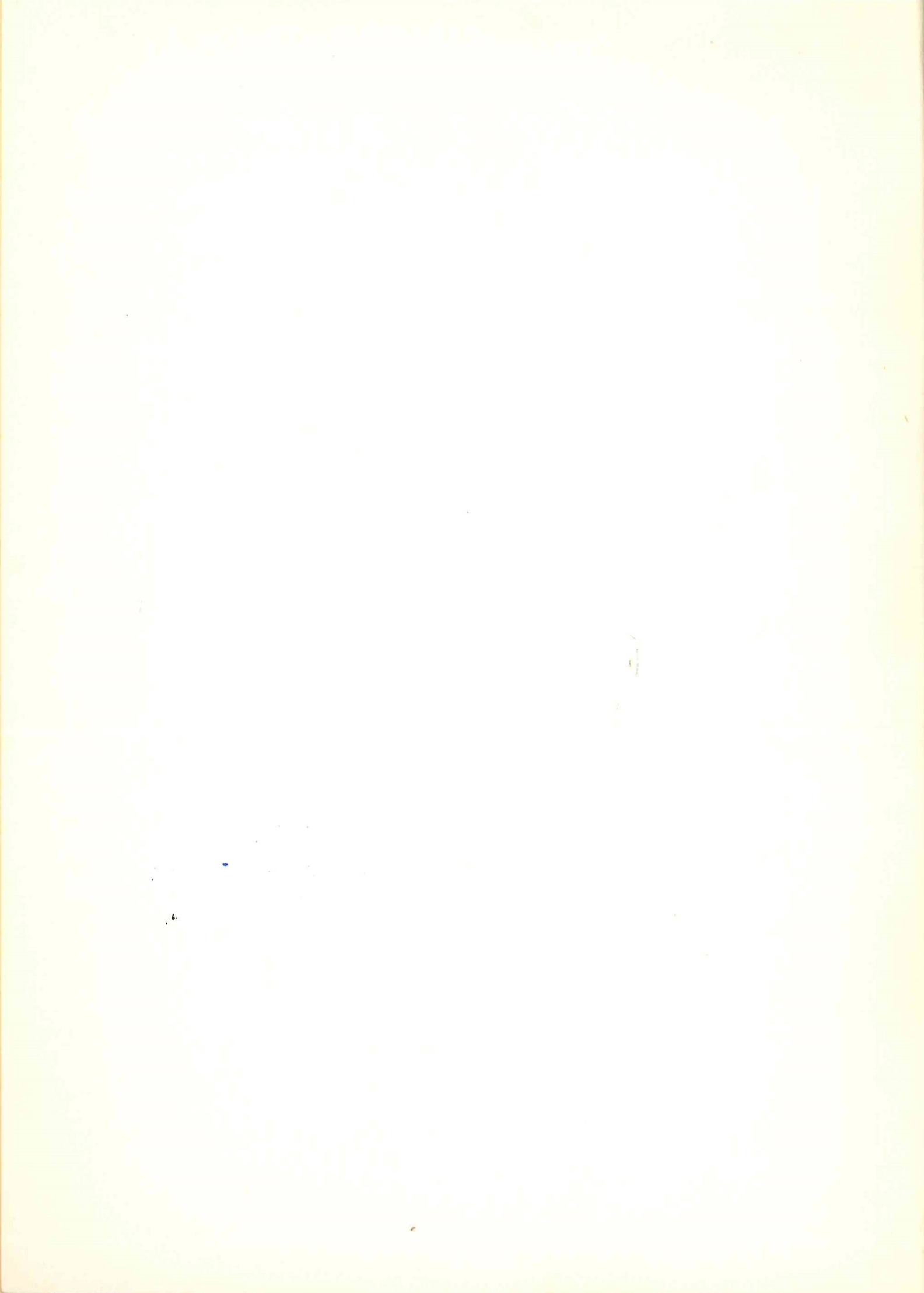
FENÓMENOS POLARES
EM REACÇÕES HOMOLÍTICAS.
RADICAIS SULFONILO.

*Publicação subsidiada pela
Fundação Calouste Gulbenkian*

PORTO
1 9 7 1



FENÓMENOS POLARES
EM REACÇÕES HOMOLÍTIICAS.
RADICAIS SULFONILO.



CARLOS MARIA MARTINS DA SILVA CORRÊA

DOUTOR EM QUÍMICA PELAS UNIVERSIDADES DE OXFORD E DO PORTO
PROFESSOR AUXILIAR DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

FENÓMENOS POLARES
EM REACÇÕES HOMOLÍTICAS.
RADICAIS SULFONILO.



Perme.

Boralioue

PORTO
1 9 7 1

saes

Tipografia BLOCO GRAFICO, Limitada
Rua da Restauração, 387 — P O R T O

AO PROFESSOR W. A. WATERS

*Desejamos exprimir o nosso mais vivo reconhecimento
à Fundação Calouste Gulbenkian pela atribuição duma
bolsa de estudo que nos permitiu realizar este trabalho na
Universidade de Oxford durante o ano lectivo de 1969-70.*

ÍNDICE

	PÁGS.
Lista de abreviaturas	11
Introdução	13

PARTE I — FENÓMENOS POLARES EM REACÇÕES HOMOLÍTICAS

1. Reacções homolíticas e heterolíticas	17
2. Reacções de remoção de hidrogénio	18
3. Combinação de radicais livres	22
4. Reacções de decomposição	23
5. Reacções de adição a olefinas	25

PARTE II — EFEITO DE SUBSTITUINTES NA REACÇÃO DE RADICAIS SULFONILO COM ESTIRENOS SUBSTITUÍDOS NO NÚCLEO

1. Possibilidades de investigação de efeitos polares em reacções de radicais sulfonilo	31
2. Reacções de radicais sulfonilo com estirenos. Reactividades relativas	31
2. 1. Adição na ausência de retardador	31
2. 2. Reacção na presença dum inibidor de polimerização	34
3. Resultados	35
3. 1. Reacções não retardadas	35
3. 2. Reacções retardadas	35
4. Interpretação dos resultados	36
5. Pormenores experimentais e cálculos	39
5. 1. Competições	39
5. 2. Análise cromatográfica	40
5. 2. 1. Processo analítico	40
5. 2. 2. Exemplo típico	41
5. 3. Precisão mínima das análises	44
5. 3. 1. Coeficientes de correcção	44
5. 3. 2. Massas de olefinas	45
5. 3. 3. Reactividades relativas	45

	PÁGS.
5. 4. Outras competições	46
5. 4. 1. Competição entre <i>p</i> -metilestireno e <i>p</i> -bromoestireno	46
5. 4. 2. Competição entre <i>p</i> -cloroestireno e <i>p</i> -bromoestireno	46
5. 4. 3. Competição entre <i>m</i> -nitroestireno e <i>p</i> -bromoestireno	47
5. 4. 4. Competições com <i>p</i> -metoxiestireno	47
5. 5. Competições na presença de ácido pícrico	48
5. 5. 1. Competição entre <i>p</i> -metilestireno e <i>p</i> -bromoestireno	48
5. 5. 2. Competição entre estireno e <i>p</i> -bromoestireno	48
5. 5. 3. Competição entre <i>p</i> -cloroestireno e <i>p</i> -bromoestireno	49
5. 5. 4. Competição entre <i>m</i> -nitroestireno e <i>p</i> -bromoestireno	49
5. 6. Extensão de reacções na coluna durante a análise cromatográfica	50
6. Preparação e origem dos reagentes principais	51
Bibliografia	53

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Atenuação (cromatógrafo)
AIBN	Azobisisobutironitrilo
Ar	Arilo
Bu	Butilo
^t Bu	<i>terc</i> butilo
C.F.G.	Cromatografia em fase gasosa
Et	Etilo
Φ	Diâmetro (coluna cromatográfica)
± I	Efeito indutor (positivo ou negativo)
l	Comprimento (coluna cromatográfica)
± M	Efeito mesomérico
Me	Metilo
p.e .	Ponto de ebulição
Ph	Fenilo
Pr	Propilo
ⁱ Pr	<i>isop</i> propilo
Temp.	Temperatura (coluna cromatográfica)
Tol	<i>p</i> -Tolilo
v	Volume injectado (cromatografia)

INTRODUÇÃO

Em trabalhos anteriores ¹ investigámos as reacções de radicais sulfonilo com substâncias aceitadoras de radicais livres, como olefinas, quinonas e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares. Em continuação destes estudos, achámos de interesse indagar as relações existentes entre a reactividade dos radicais e a estrutura dos reagentes por eles atacados.

Atendendo ao carácter polar do grupo sulfonilo, era de esperar que as reacções de radicais sulfonilo fossem sujeitas a efeitos polares, como sucede noutras reacções homolíticas em que intervêm radicais polarizados.

A fim de indagar acerca das variações de reactividade dos radicais sulfonilo em função das modificações na estrutura dos compostos que com eles reagem, escolhemos para reacção base a adição a estireno, comparando depois as reactividades de tais radicais em relação a vários estirenos monossustituídos no núcleo em posição *para-* e *meta-*.

Verificámos que as ligações duplas de maior densidade electrónica são atacadas mais rapidamente e que, consequentemente, os radicais sulfonilo são preferentemente electrófilos.

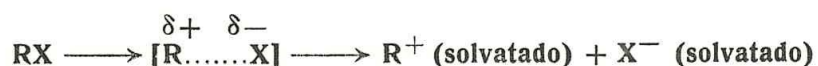
PARTE I

**FENÓMENOS POLARES
EM REACÇÕES HOMOLÍTIICAS**

1. Reacções heterolíticas e reacções homolíticas

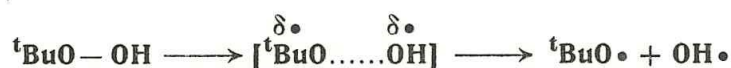
As velocidades das reacções químicas que conduzem a estados de transição polares são nitidamente influenciadas pela natureza do solvente (polaridade e capacidade de solvatação) e pela presença de substituintes capazes de alterarem a densidade electrónica no «sítio» onde a reacção se processa. Factores que estabilizam o estado de transição conduzem a processos químicos mais rápidos.

É evidente que estes efeitos polares são especialmente importantes em reacções heterolíticas. Um exemplo é o da heterólise de halogenetos de alquilo terciários, RX , cuja velocidade depende em grande extensão da natureza do solvente.



Solventes polares, capazes de estabilizarem o estado de transição por dispersão da carga eléctrica, aumentam a velocidade da reacção. A comprovar esta afirmação, citamos a decomposição heterolítica do cloreto de *terc*butilo em água, que é cerca de 3×10^4 vezes mais rápida do que em etanol-água (1 : 1) ² e 10^{100} vezes mais rápida do que em fase gasosa ³.

Em contraste, a decomposição homolítica do hidroperóxido de *terc*butilo efectua-se à mesma velocidade quer em fase gasosa, quer em benzeno, cumeno, aminas e outros solventes de polaridade variada ³.



A quase insensibilidade da velocidade de reacção às variações de polaridade do solvente é uma característica mais ou menos geral das reacções em que intervêm radicais livres. No entanto, devemos acentuar que as reacções homolíticas podem também ser sujeitas a efeitos polares, embora em menor extensão do que as reacções heterolíticas. Nestes casos, o estado de transição tem de ter características ligeiramente polares, embora na reacção não participem senão radicais electricamente neutros.

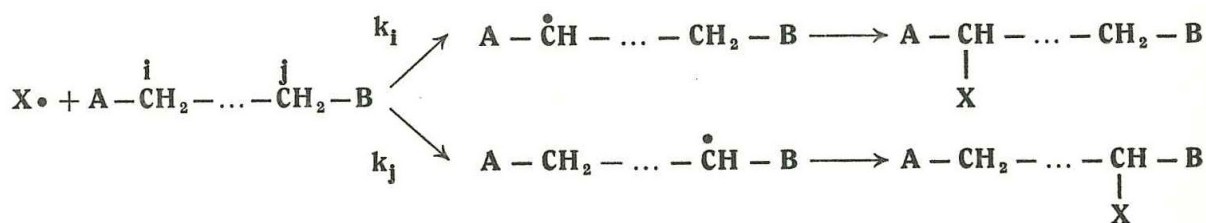
Nos capítulos seguintes apresentaremos alguns exemplos típicos em que foi possível detectar efeitos polares em reacções de radicais livres com a dupla finalidade, não só de evidenciar estes efeitos, mas também de mostrar os métodos de investigação utilizados por vários investigadores.

2. Reacções de remoção de hidrogénio

A halogenação é sem dúvida o processo homolítico em que têm sido detectados fenómenos polares mais notáveis ⁴. Estudos de distribuição de isómeros em halogenações mostram que os radicais flúor, cloro e bromo são fundamentalmente electrófilos, como era de esperar. Nestas condições, verifica-se que tais radicais removem de preferência átomos de hidrogénio alifáticos afastados de substituintes aceitadores de electrões. Uma medida da facilidade relativa de remoção de hidrogénios dum sistema do tipo



é a chamada «selecção relativa», SR_j^i , que é a razão das velocidades específicas de remoção das posições i e j , corrigida para o número de átomos de hidrogénio disponível em cada posição e calculada a partir da distribuição de isómeros halogenados em reacções de competição ⁴:



$$SR_j^i = \frac{k_i}{k_j} \cdot \frac{N_j}{N_i}$$

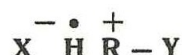
(neste caso $N_i = N_j = 2$)

A determinação de selecções relativas nos compostos abaixo indicados relativamente a radicais cloro ⁵ demonstra claramente a intervenção de fenómenos polares na remoção de hidrogénio.

CH ₃ 1,0	—————	CH ₂ 3,6	—————	CH ₂ 3,6	—————	CH ₃ 1,0
CH ₂ Cl 0,8	—————	CH ₂ 2,1	—————	CH ₂ 3,7	—————	CH ₃ 1,0
CH ₃ 0,2	—————	CHCl 3,0	—————	CH ₂ 2,9	—————	CH ₃ 0,8

O primeiro exemplo mostra a maior facilidade de remoção de hidrogénios secundários relativamente a primários, cuja energia de ligação C—H é maior. Os restantes exemplos indicam que o cloro ataca de preferência hidrogénios de maior densidade electrónica.

A intervenção de efeitos polares nestas reacções explica-se pela contribuição de estruturas polares para o estado de transição, estabilizado pela presença de grupos Y repulsores de electrões.



Estudos de halogenações homolíticas de tolueno ⁶ e de difenilmetano ⁷ substituídos no núcleo mostram igualmente a participação de fenómenos polares importantes. Nestes casos foi possível obter boas relações lineares de HAMMETT, utilizando parâmetros σ^+ , em todos os casos com coeficientes ρ negativos, indicativos da maior reactividade de toluenos e difenilmetanos com substituintes dadores de electrões.

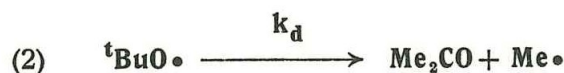
O estado de transição correspondente a reacções deste tipo pode representar-se por meio das seguintes estruturas contribuintes ⁸:



Este estado de transição é estabilizado por substituintes R dadores de electrões e por isso a reacção é tanto mais rápida quanto mais acentuados os efeitos + M e + I dos substituintes nucleares.

Embora a halogenação seja o processo homolítico mais estudado no que se refere à intervenção de efeitos polares, estes são bem patentes também noutras reacções de remoção de hidrogénio.

As reactividades relativas de remoção de hidrogénio por radicais *terc*butoxi⁸, gerados por decomposição do peroxioxalato de *terc*butilo na presença de anisóis substituídos, foram calculadas a partir das quantidades de *terc*butanol e acetona formadas na competição (1-2).



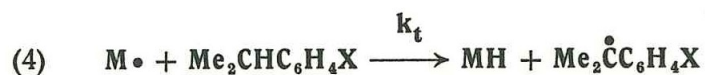
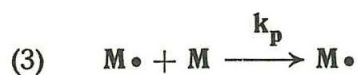
$$r = \frac{k}{k_d} \simeq \frac{|{}^t\text{BuOH}|}{|\text{Me}_2\text{CO}|} \cdot \frac{1}{|\text{RH}|} \quad \text{RH} = \text{Anisol}$$

Estas reactividades relativas satisfazem razoavelmente à equação de HAMMETT, utilizando parâmetros σ^+ determinados para as substituições electrófilas aromáticas, com valor de ρ igual a $-0,41$.

Uma outra técnica de medida de reactividades relativas de remoção de hidrogénio consiste em determinar constantes de transferência em polimerizações, na presença de convenientes dadores de hidrogénio como cumeno e tolueno. Embora haja grande número de trabalhos neste campo, citaremos um exemplo recente que constitui uma tentativa de estabelecimento duma equação tipo HAMMETT que engloba efeitos polares e mesoméricos, conjuntamente.

YAMAMOTO¹⁰ estudou o efeito de cumenos substituídos na polimerização do estireno, iniciada por AIBN.

O efeito dos cumenos substituídos na polimerização pode traduzir-se do modo seguinte:



$$C_s = \frac{k_t}{k_p}$$

em que M designa monómero, $\text{M}\cdot$ uma cadeia de polímero em crescimento e MH uma molécula de polímero.

A presença de cumeno (ou cumeno substituído) não afecta a velocidade de polimerização, mas sim o tamanho das cadeias de polímero (grau de polimerização). As constantes de transferência, C_s , calculadas para polimerizações

em presença de diferentes cumenos substituídos, constituem uma medida da reactividade relativa desses cumenos com radicais polistirilo.

Estas constantes calculam-se a partir do grau médio de polimerização, $\bar{P}$, e das concentrações iniciais de monómero e cumeno substituído (RH), por meio da equação de MAYO ¹¹:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \text{constante} + C_s \frac{|RH|_0}{|M|_0}$$

O grau médio de polimerização, $\bar{P}$ (massa molecular média do polímero), pode determinar-se, como habitualmente, por osmometria, processos de sedimentação e difusão, métodos ópticos (difracção) e viscosimetria.

Os valores das constantes de transferência assim calculados estão resumidos na *Tabela I*.

T A B E L A I

CONSTANTES DE TRANSFERÊNCIA DE CUMENOS SUBSTITUÍDOS NA POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO

X	$C_s \times 10^4$	X	$C_s \times 10^4$
<i>p</i> — MeO	3,23	<i>p</i> — Br	7,57
<i>p</i> — ^t Bu	3,46	<i>p</i> — CN	18,6
<i>p</i> — ⁱ Pr	6,60	<i>m</i> — MeO	5,23
<i>p</i> — Cl	6,90	<i>m</i> — Br	8,29
H	3,88		

YAMAMOTO tentou aplicar a equação de HAMMETT a esta série de reacções, tomando as reactividades relativas em relação ao cumeno como a razão de constantes de transferência C_s/C_{s0} , mas não obteve uma relação linear. No entanto, a equação proposta por YAMAMOTO e AZUMI ¹²

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho\sigma + \gamma E_R$$

em que k , k_0 , ρ e σ têm o significado usual, γ é uma constante característica da reacção (relacionada com o grau de efeito mesomérico causado pelo substi-

tuínte na reacção) e E_R uma constante associada ao substituinte (efeito mesomérico), adapta-se perfeitamente à reacção (e a uma extensa série de outras reacções homolíticas ¹³).

A determinação dos parâmetros associados aos substituintes, E_R , foi efectuada a partir das reacções de adição de radicais polistirilo e polimetilmetacrilato a estirenos substituídos, tomando $\rho = 0$ e $\gamma = 1,0$. Os valores de E_R estão na *Tabela II*.

T A B E L A I I
PARÂMETROS E_R (EQUAÇÃO DE YAMAMOTO-AZUMI) ¹²

$p - \text{OH}$	0,17	$p - \text{Me}$	0,03	$p - \text{NO}_2$	0,41
$p - \text{N}(\text{Me})_2$	0,24	$p - \text{Cl}$	0,10	$p - \text{MeCO}$	0,24
$p - \text{MeO}$	0,11	$p - \text{Br}$	0,12	$p - \text{PhO}$	0,13
$p - \text{tBu}$	0,03	$p - \text{I}$	0,12	H	0,00
$p - \text{iPr}$	0,03	$p - \text{CN}$	0,24	—	—

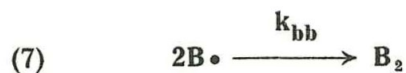
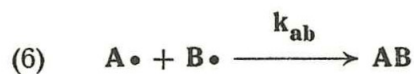
A equação

$$\log \frac{C_s}{C_{so}} - \gamma E_R = \rho \sigma$$

é verificada experimentalmente, obtendo-se uma recta de coeficiente angular $\rho = +0,7$. Daqui se conclui que há intervenção de fenómenos polares na reacção de cumenos substituídos com radicais polistirilo e que estes são nucleófilos.

3. Combinação de radicais livres

Dados dois radicais $A\bullet$ e $B\bullet$, três modos de combinação são possíveis:



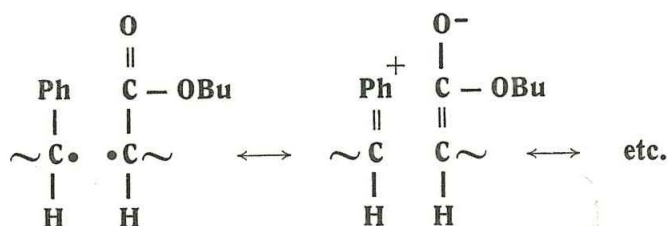
Na ausência de qualquer preferência de combinação dos radicais entre si, é possível mostrar que a relação Ψ entre as velocidades específicas de reacção é igual a 2.

$$\Psi = \frac{k_{ab}}{(k_{aa} k_{bb})^{1/2}} = 2$$

Assim, verifica-se que radicais de polaridade semelhante (radicais alquilo, por exemplo) conduzem a valores de Ψ próximos de 2, enquanto radicais de diferente polaridade (alquilo e peroxialquilo, por exemplo) originam valores de Ψ maiores que 2, característicos da maior tendência de combinação de radicais diferentes.

A preferência de combinação de radicais diferentes é evidente em alguns processos de terminação em reacções de copolimerização, como por exemplo estireno-acrilato de butilo, em que o valor de Ψ é da ordem de 300 ¹⁴. O modo de determinação destes parâmetros sai do âmbito desta publicação ¹⁵.

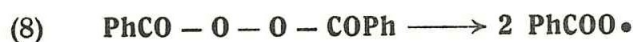
Os estados de transição envolvidos nestas reacções de combinação de radicais podem representar-se do modo seguinte ¹⁶:



4. Reacções de decomposição

Um exemplo típico da intervenção de fenómenos polares em reacções de decomposição é o efeito de substituintes nucleares na cisão homolítica da ligação O — O de peróxidos de benzoílo substituídos.

A decomposição do peróxido de benzoílo em solventes inertes efectua-se de acordo com as equações (8) e (9) ¹⁹.



Em solventes não inertes, radicais resultantes do solvente ($\text{S} \cdot$) induzem a decomposição do peróxido segundo a equação (10).



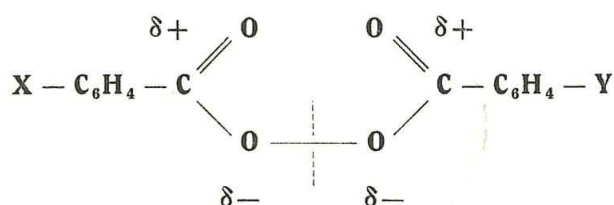
P representa o peróxido e R• um radical fenilo ou oxibenzoílo. A decomposição induzida pode eliminar-se pela presença de substâncias, como iodo, que reagem rapidamente com os radicais R•, evitando que estes ataquem o solvente e gerem radicais S•.

A decomposição não induzida de peróxidos de benzoílo substituídos foi estudada por SWAIN, STOCKMAYER e CLARKS ¹⁸, utilizando dioxano como solvente, na presença de dicloroestireno como inibidor da decomposição induzida. As decomposições seguem leis cinéticas de primeira ordem e conduzem a uma relação linear de HAMMETT

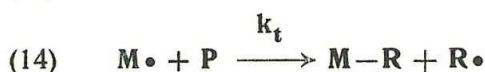
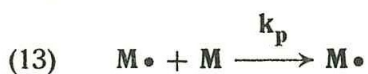
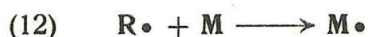
$$\log \frac{k_{xy}}{k_0} = \rho (\sigma_x + \sigma_y)$$

com $\rho = -0,4$. As velocidades específicas k_0 e k_{xy} referem-se ao peróxido de benzoílo e peróxido de benzoílo substituído pelos grupos X e Y em cada anel, respectivamente.

Estes resultados mostram que grupos X e Y dadores de electrões favorecem a decomposição e confirmam a hipótese de que a homólise da ligação peróxido é facilitada pela repulsão electrostática dos dipolos abaixo representados:

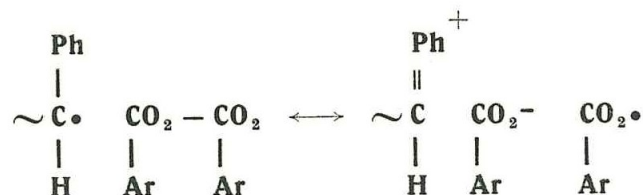


Na decomposição induzida verifica-se, porém, que substituintes dadores de electrões retardam a reacção. Esta decomposição foi estudada por COOPER ¹⁹, que mediu as constantes de transferência (C_p) de peróxidos de benzoílo substituídos na polimerização do estireno.



$$C_p = \frac{k_t}{k_p}$$

Estas constantes são tanto maiores quanto maior a capacidade dos substituintes em remover electrões do anel aromático. A explicação deste efeito mais uma vez se baseia na existência dum estado de transição polar, estabilizado pela presença em Ar de grupos atractores de electrões:

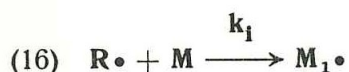
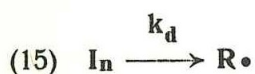


5. Reacções de adição a olefinas

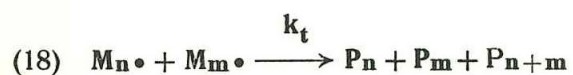
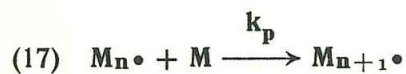
Anàlogamente ao que se passa com as reacções analisadas prèviamente, a participação de efeitos polares em processos de adição a ligações duplas tem sido verificada por estudos de reactividades relativas.

As reacções homolíticas de adição são normalmente processos em cadeia que, nos casos mais simples, se podem esquematizar do modo seguinte:

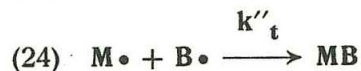
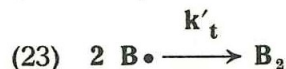
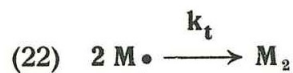
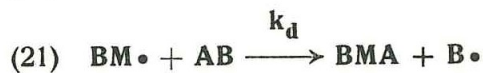
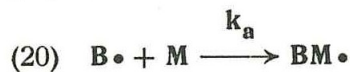
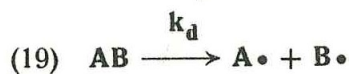
— Em polimerização:



.....



— Em simples adição:



I_n = Iniciador; M = Monómero; $\text{M}_n \cdot$ = Cadeia em crescimento com n resíduos de monómero; P_n e P_m = Moléculas resultantes de terminação por dismutação; P_{n+m} = Moléculas resultantes de terminação por combinação.

As reactividades dos radicais $M_n\bullet$ e $B\bullet$, em relação a diferentes monómeros, são medidas pelos valores das velocidades específicas k_p e k_a , respectivamente.

No que respeita a relacionar estrutura com reactividade, as razões k_p/k'_p e k_a/k'_a para dois monómeros M e M' são mais importantes do que os valores absolutos das velocidades específicas.

Na determinação de reactividades relativas de monómeros com radicais livres têm sido seguidos dois processos fundamentais:

- a) Medida das velocidades específicas k_p (ou k_a) em reacções separadas.
- b) Medida das razões k_p/k'_p (ou k_a/k'_a) em reacções de competição.

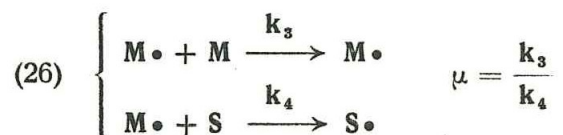
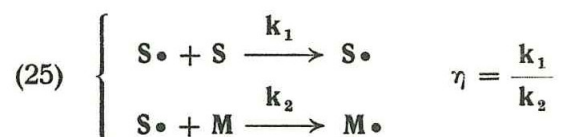
Há bastantes dados provenientes de estudos de polimerização relativos a medidas pelo método a) em que se utiliza a técnica do sector rotativo ²⁰ e outros métodos ²¹.

Estes processos exigem, porém, uma completa equipa de investigação dedicada ao assunto e são mais usados para a determinação do valor absoluto das constantes do que para obter informações sobre relações entre estrutura e reactividade.

Relativamente ao método b), as razões entre as velocidades específicas podem obter-se de estudos de copolimerização e de competição directa entre dois monómeros e radicais gerados em solução.

Apresentaremos um exemplo de cada tipo que servirão para ilustrar, simultaneamente, a intervenção de fenómenos polares na adição.

Em 1948, WALLING, MAYO e colaboradores ²² estudaram o efeito de substituintes *meta* e *para* na reactividade do estireno relativamente a radicais de diferente polaridade, calculando razões de velocidades específicas em processos de copolimerização. O método baseia-se no seguinte: dados dois monómeros, M e S , em copolimerização



por aplicação da hipótese do estado estacionário, é possível mostrar que

$$(27) \quad \frac{d[S]}{d[M]} = \frac{[S]}{[M]} \cdot \frac{\eta[S] + [M]}{\mu[M] + [S]}$$

As razões η e μ medem as reactividades dos monómeros S e M nas competições (25) e (26) relativamente aos radicais $S\cdot$ e $M\cdot$, respectivamente. A equação (27), depois de integrada, pode transformar-se de modo a conduzir, com base em várias experiências, aos valores de η e μ ²³. Para isso, as únicas grandezas a medir são as concentrações finais de monómeros M e S. Tais reactividades, obtidas de copolimerizações de pares estireno/estirenos substituídos, estão resumidas na *Tabela III*.

TABELA III

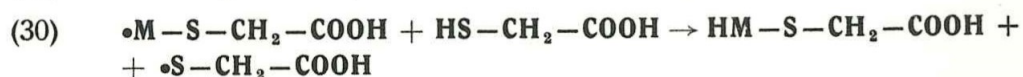
REACTIVIDADES RELATIVAS DE ESTIRENOS SUBSTITUÍDOS COM RADICAIS DE COPOLÍMERO TERMINADO EM ESTIRENO

Substituente	Reactividade	Substituente	Reactividade
<i>p</i> - MeO	$0,86 \pm 0,08$	<i>p</i> - I	$1,6 \pm 0,1$
<i>p</i> - N(Me) ₂	$0,98 \pm 0,06$	<i>m</i> - Cl	$1,8 \pm 0,1$
H	1,00	<i>m</i> - NO ₂	$2,2 \pm 0,3$
<i>p</i> - Cl	$1,36 \pm 0,06$	<i>p</i> - CN	$3,6 \pm 0,4$
<i>p</i> - Br	$1,44 \pm 0,04$	<i>p</i> - NO ₂	$5,3 \pm 0,5$

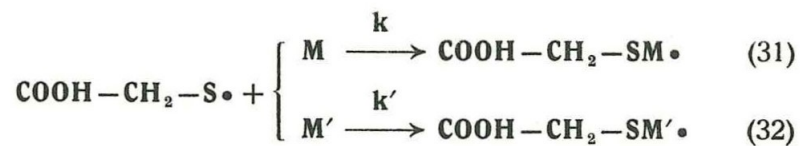
Estas reactividades obedecem muito bem à equação de HAMMETT, tendo a recta obtida um coeficiente angular $\rho = +0,5$, indicativo da maior reactividade de estirenos substituídos com grupos atractores de electrões.

Noutros sistemas em copolimerização, em especial quando há interacções mesoméricas apreciáveis, a equação de HAMMETT verifica-se bastante mal ²⁴.

A determinação de reactividades relativas de olefinas com radicais, usando o método competitivo directo, conduz a valores de k/k' necessariamente menos precisos do que pelos processos referidos previamente. No entanto, o método é mais simples e, em muitos casos, suficiente para o fim em vista. Um exemplo de aplicação deste método é o trabalho de WALLING ²⁵ com α -metilestirenos substituídos (M e M') e ácido tioglicólico. Este ácido adiciona-se a olefinas, na presença de iniciadores como peróxido de benzoílo, segundo uma reacção em cadeia.



A reacção com α -metilestireno efectua-se com elevado rendimento de produto de adição 1:1, sem sinais de polimerização ou telomerização. Isto é equivalente a dizer-se que o processo fundamental que consome olefina é a reacção (29). Nestas condições a razão de velocidades específicas k/k' pode calcular-se a partir da composição final da mistura de reacção, em olefinas M e M'.



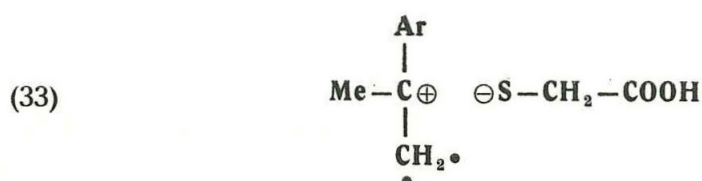
$$\frac{d[M]}{d[M']} = \frac{k}{k'} \cdot \frac{[M]}{[M']} \quad \therefore \quad \frac{k}{k'} = \frac{\log [M]_0 - \log [M]}{\log [M']_0 - \log [M']}$$

Mais uma vez se notou a intervenção de efeitos polares na adição, favorecida pela presença de substituintes dadores de electrões. Os resultados obtidos encontram-se na *Tabela IV*.

TABELA IV
REACTIVIDADES RELATIVAS DE α -METILESTIRENOS SUBSTITUÍDOS COM RADICAIS $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{S}\cdot$

Substituente	Reactividade relativa
<i>p</i> - MeO	215 $\pm$ 100
<i>p</i> - Me	2,28 $\pm$ 0,54
H	1,00
<i>p</i> - F	0,51 $\pm$ 0,13
<i>p</i> - Br	0,90 $\pm$ 0,56
<i>m</i> - Br	0,96 $\pm$ 0,56

Os autores admitem que, nesta reacção de adição, o estado de transição deve ser polar devido à contribuição de estruturas do tipo (33).



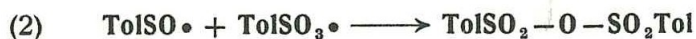
PARTE II

**EFEITO DE SUBSTITUINTES NA REACÇÃO
DE RADICAIS SULFONILO COM ESTIRENOS
SUBSTITUÍDOS NO NÚCLEO**

1. Possibilidades de investigação de efeitos polares em reacções de radicais sulfonilo.

O possível carácter polar dos radicais sulfonilo tem de ser deduzido do comportamento destes radicais frente a determinados reagentes. Vimos que tais radicais reagem com olefinas, quinonas e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares ^{26, 27}, são incapazes de remover hidrogénio de substâncias como cumeno ²⁸, *p*-cimeno e difenilmetano ²⁹ e têm grande tendência a dismutar, em vez de dimerizar ³⁰.

As suas reacções com quinonas, conduzindo exclusivamente a diésteres do ácido sulfónico respectivo, podem encarar-se como uma indicação da sua natureza electrófila ³¹. A obtenção de anidrido *p*-toluenossulfónico a partir de radicais sulfonilo pode, igualmente, interpretar-se através de efeitos polares na combinação dos radicais.



Numa tentativa de obter informações mais directas acerca da participação de efeitos polares nas reacções de radicais sulfonilo, analisámos o efeito de substituintes nas reacções de adição do iodeto de *p*-toluenossulfonilo a uma série de estirenos substituídos no núcleo. Estas reacções serão analisadas em pormenor no capítulo seguinte.

2. Reacções de radicais sulfonilo com estirenos. Reactividades relativas

2. 1. Adição na ausência de retardador

O iodeto de *p*-toluenossulfonilo adiciona-se a uma série de olefinas ³², incluindo estireno e estirenos substituídos ³³, originando produtos de adição 1:1. Os rendimentos da reacção com estireno são elevados, não havendo indicações de apreciável polimerização ou telomerização.

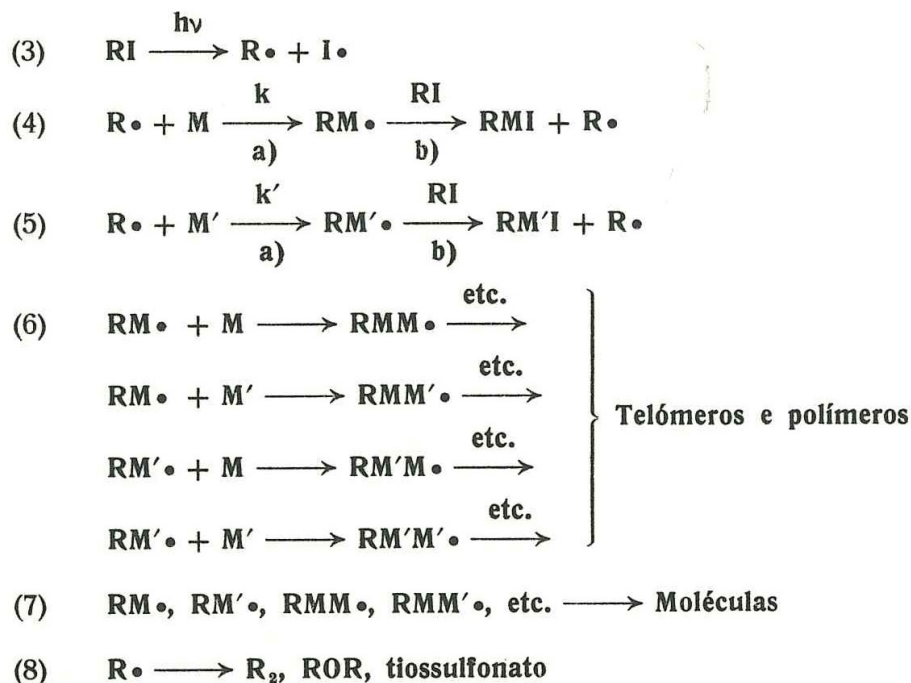
A natureza homolítica destas reacções foi estabelecida em trabalhos anteriores ³⁴.

Para determinar as reactividades relativas de ataque da ligação dupla numa série de estirenos com radicais livres duas possibilidades se nos deparam:

- comparação das velocidades específicas, k_a , determinadas por estudos cinéticos independentes para cada estireno;
- medida, embora aproximada, das razões entre as velocidades específicas referidas.

Na presença de efeitos polares apreciáveis, o segundo método é capaz de fornecer as indicações necessárias ²⁵. Sendo um método de realização experimental muito mais simples que o primeiro, foi por ele que optámos. A simplicidade do método é actualmente aumentada pela possibilidade de análise das olefinas por C.F.G., sem necessidade de separações que tornam a análise trabalhosa e pouco precisa.

A fim de analisar as dificuldades que podem surgir num tal processo, consideremos dois estirenos substituídos, M e M', na presença de iodeto de *p*-toluenossulfonilo (RI) em decomposição. As possíveis reacções em tal sistema são as seguintes:



As reacções (4) e (5) representam o processo de adição, que é dominante. As reacções (6) conduzem a polímeros e telómeros, mas verificou-se serem

relativamente pouco importantes certamente devido à rapidez dos passos (4b) e (5b) em que os radicais $RM\cdot$ e $RM'\cdot$ removem facilmente um átomo de iodo do iodeto de sulfonilo RI , propagando a reacção em cadeia.

Na ausência de reacções (6) em extensão apreciável, os únicos processos responsáveis pelo consumo de estirenos são os passos (4a) e (5a). Nestas condições é imediato mostrar que

$$(9) \quad r_{M'}^M = \frac{k}{k'} = \frac{\log |M| - \log |M|_0}{\log |M'| - \log |M'|_0}$$

A reactividade relativa de duas olefinas, M e M' , pode portanto calcular-se a partir das quantidades iniciais e finais de M e M' .

A rapidez dos passos (4b) e (5b), isto é, a obtenção de produtos de adição 1:1 em elevado rendimento, conduz também a reacções de terminação pouco importantes (processo 7). Nestas condições pode supor-se que todos os radicais $RM\cdot$ e $RM'\cdot$ produzidos nos passos (4a) e (5a) se transformam em produtos de adição RMI e $RM'I$. Isto equivale a supor que a velocidade de formação destes produtos é igual à velocidade de desaparecimento de olefinas e por isso teremos

$$(10) \quad r_{M'}^M = \frac{k}{k'} = \frac{\log (|M_0| - |RMI|) - \log |M_0|}{\log (|M'_0| - |RM'I|) - \log |M'_0|}$$

Neste caso, a análise efectua-se sobre os produtos de adição e não sobre as olefinas. No nosso caso particular, a análise de produtos de adição (muito pouco voláteis e decomponíveis) era mais difícil que a análise das olefinas (uso de C. F. G.). Por esta razão baseámos os nossos cálculos na equação (9).

À temperatura a que efectuámos as separações cromatográficas (cerca de 100 °C) dois inconvenientes surgem:

- possibilidade de polimerização e copolimerização das olefinas contidas na solução;
- consumo de olefinas por adição de iodeto de sulfonilo que não reagiu.

O primeiro inconveniente não parece muito grave na medida em que os coeficientes de correcção (F) de análise foram determinados a partir de soluções de olefinas de composição semelhante à das soluções a analisar.

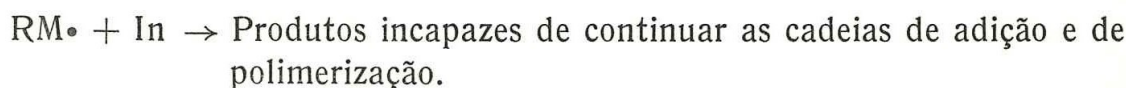
O segundo inconveniente, em princípio, também não parece ser importante, na medida em que os rendimentos de produto de adição 1:1 são bastante elevados e a decomposição fotoquímica do iodeto de *p*-toluenossulfonilo bastante rápida. No entanto, para diminuir ao máximo qualquer possível reacção de adição na coluna com iodeto de sulfonilo que não tenha reagido, efectuámos sempre a análise cromatográfica na presença dum inibidor de polimerização.

Estas considerações mostram que parece ser possível a determinação de reactividades relativas das olefinas consideradas pelo método que descrevemos. No entanto, devemos acentuar que os valores das reactividades relativas assim obtidos se devem encarar como uma medida aproximada das razões de velocidades específicas dos processos elementares de adição, determinadas com o fim de obter informações sobre o efeito de substituintes na velocidade de adição e não de determinar quantitativamente essas razões.

2. 2. Reacção na presença de um inibidor (*) de polimerização

A discussão efectuada em 2.1 revela que os maiores inconvenientes do método esquematizado para a determinação de reactividades relativas de pares de estirenos consistem na possível polimerização (e copolimerização) das olefinas durante a reacção e no consumo de iodeto de *p*-toluenossulfonilo e olefinas durante a análise cromatográfica. Na realidade, os valores de reactividades relativas obtidos (vide 3.1) são pouco precisos.

Numa tentativa de melhorar os resultados, pensámos em efectuar as competições na presença dum inibidor de polimerização (In). Nestas condições a polimerização deve ser grandemente diminuída, pois os radicais $RM\bullet$ e $RM'\bullet$ serão consumidos de preferência pelo inibidor e iodeto de sulfonilo.



O resultado da presença do inibidor traduz-se, não só na inibição (ou retardamento) da polimerização, mas também num retardamento da formação do produto de adição 1:1. Isto deve-se ao facto de a velocidade de formação de radicais sulfonilo, $R\bullet$, ser diminuída devido à menor extensão do processo elementar de propagação (4a). Isto, porém, não afecta a equação (9), que pode ainda utilizar-se para calcular as reactividades relativas $r_{M'}^M$.

(*) Utilizamos a designação de «inibidor» no sentido vulgarmente usado em polimerização.

A equação aplica-se ainda mesmo que haja reacção entre o inibidor e os radicais sulfonilo; o essencial é que as olefinas M e M' não reajam senão com radicais sulfonilo.

A presença do inibidor tem ainda a vantagem de diminuir a adição de RI às olefinas durante a análise cromatográfica, no caso de ter ficado algum iodeto de sulfonilo por reagir.

3. Resultados

Os pares de estirenos utilizados nas diferentes reacções de competição foram seleccionados com vista à possibilidade de serem analisados por C.F.G. Deste modo, verificámos ser vantajoso comparar as reactividades destas olefinas com a do *p*-bromoestireno (BE), que fizemos igual à unidade.

3. 1. Reacções não retardadas

Os valores médios das reactividades relativas, calculadas a partir da equação (9), bem como os respectivos desvios padrões, foram os seguintes:

<i>Olefina (M)</i>	r_{BE}^M	<i>Desvio padrão</i>
<i>p</i> -Metilestireno	1,46	0,26 (18 %)
Estireno	1,03	0,33 (32 %)
<i>p</i> -Bromoestireno	1,00	—
<i>p</i> -Cloroestireno	0,58	0,16 (28 %)
<i>m</i> -Nitroestireno	0,58	0,08 (14 %)

Solvente: benzeno; iniciação: fotoquímica; temperatura: 43 °C

3. 2. Reacções retardadas (ácido pícrico)

<i>Olefina (M)</i>	r_{BE}^M	<i>Desvio padrão</i>
<i>p</i> -Metilestireno	1,71	0,16 (9,4 %)
Estireno	1,09	0,08 (7,3 %)
<i>p</i> -Bromoestireno	1,00	—
<i>p</i> -Cloroestireno	1,09	0,06 (5,5 %)
<i>m</i> -Nitroestireno	0,56	0,07 (13 %)

Solvente: benzeno; iniciação: fotoquímica; temperatura: 43 °C

4. Interpretação dos resultados

Embora a precisão das determinações seja apenas razoável, é melhor do que a encontrada por outros investigadores em reacções de competição com estirenos, utilizando outros processos analíticos ^{25, 35}.

Verificámos que a realização das reacções de competição na presença de ácido pícrico, como inibidor de polimerização, conduziu a uma melhoria assinalável na precisão dos resultados. Apesar disto, como veremos na parte experimental deste trabalho, o consumo de olefinas é, em certos casos, ainda um pouco superior à quantidade de iodeto de *p*-toluenossulfonilo utilizada. Este facto pode ser devido à acumulação do erro da análise cromatográfica com possível consumo de olefinas por polimerização e adição de iodeto de sulfonilo durante a análise.

Por esta razão, como tivemos já oportunidade de referir, os valores das reactividades relativas calculadas devem encarar-se com certa reserva. No entanto, os resultados obtidos permitem concluir que:

- a adição de radicais *p*-toluenossulfonilo à ligação dupla de estirenos é facilitada por grupos repulsores de electrões presentes no anel do estireno.

Esta conclusão indica que tais radicais atacam de preferência ligações duplas de elevada densidade electrónica, isto é, têm carácter electrófilo.

Mesmo na hipótese de as reactividades relativas determinadas serem medidas pouco exactas das razões das velocidades específicas de ataque da ligação dupla dos vários estirenos, achámos de interesse verificar o tipo de relação entre os logaritmos dessas reactividades e as constantes σ e σ^+ características dos substituintes ³⁶. Essas relações encontram-se representadas graficamente nas figs. 1 a 4.

As competições efectuadas na presença de ácido pícrico (mais precisas) conduzem a relações que, como lineares, são bastante aceitáveis (figs. 3 e 4).

Os valores das constantes ρ , características da reacção, na equação de HAMMETT, $\log k/k_0 = \rho\sigma$, são os seguintes:

	ρ	ρ^+
Na ausência de ácido pícrico:	— 0,44	— 0,42
Na presença de ácido pícrico:	— 0,55	— 0,50

Devemos acentuar que o uso de constantes utilizadas em substituições electrófilas aromáticas (σ^+) conduziu a melhores relações lineares do que o uso de simples constantes de HAMMETT (σ). Este facto parece ser geral com radicais que atacam preferentemente pontos de elevada densidade electrónica ³⁷.

Os valores dos parâmetros ρ obtidos indicam a presença de fenómenos polares assinaláveis, comparáveis aos encontrados no ataque de radicais cloro nos hidrogénios benzílicos de toluenos ($\rho^+ = -0,66$), no ataque de radicais peróxido em estirenos ($\rho^+ = -0,3$ e $\rho = -0,4$) e em cumenos substituídos ($\rho^+ = -0,41$) ³⁷.

Anàlogamente ao que se verifica na adição de outros radicais a olefinas ³⁸, a contribuição de estruturas polares para o estado de transição deve ser a causa dos resultados encontrados no nosso caso.

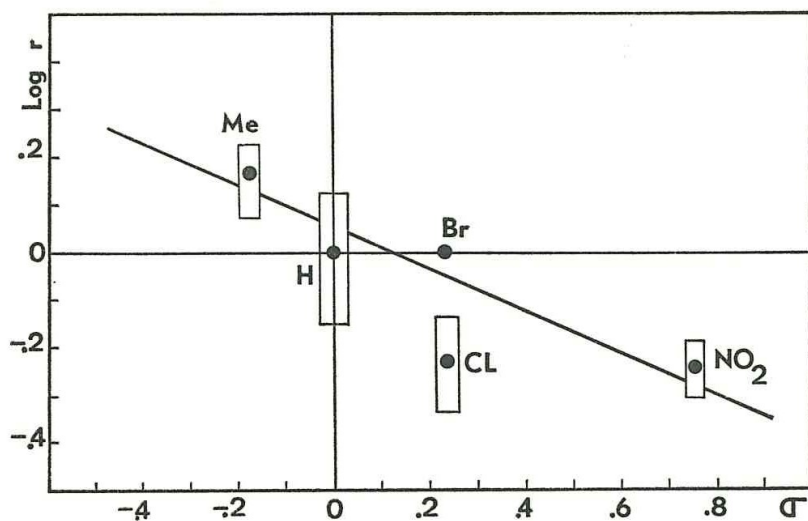
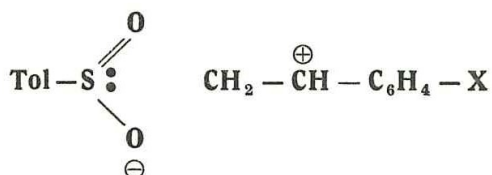


Fig. 1 — Reactividades relativas de estirenos com radicais p-toluenossulfonilo em função das constantes σ (HAMMETT), na ausência de inibidor.

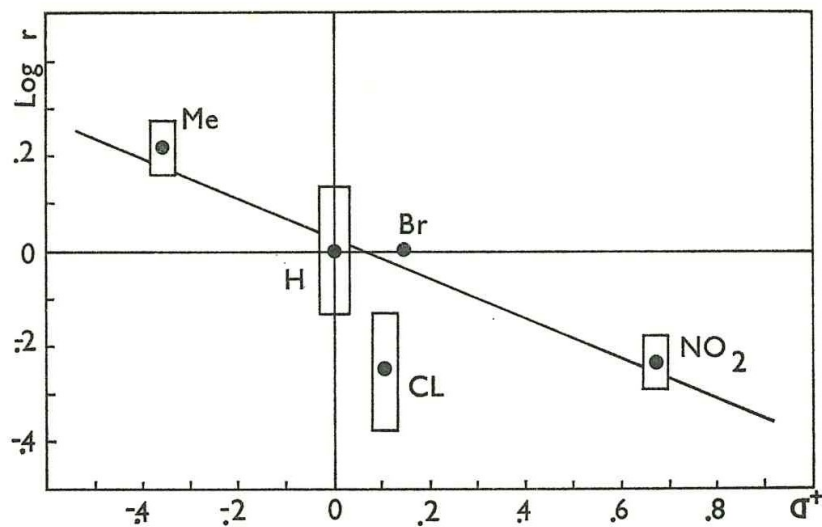


Fig. 2 — Reactividades relativas de estirenos com radicais p-toluenossulfonilo em função das constantes σ^+ (substituições electrófilas aromáticas), na ausência de inibidor.

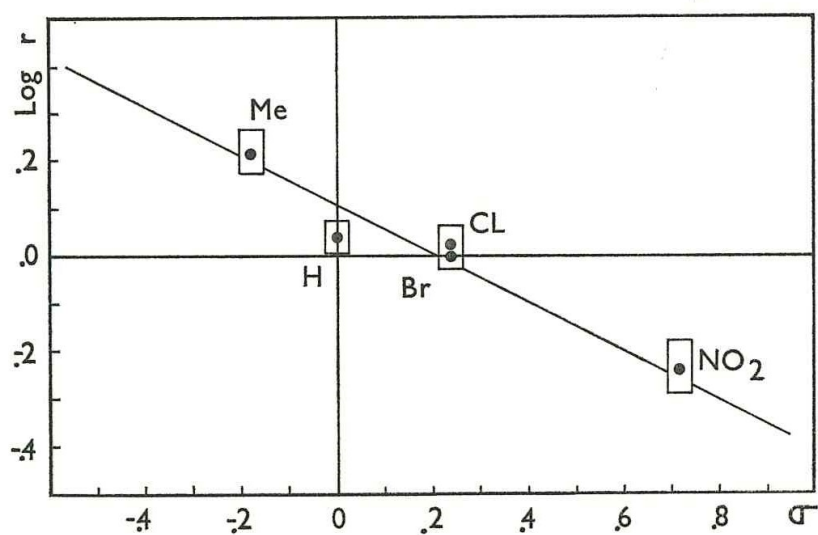


Fig. 3 — Reactividades relativas de estirenos com radicais p-toluenossulfonilo em função das constantes σ (HAMMETT), na presença de inibidor (ácido pícrico).

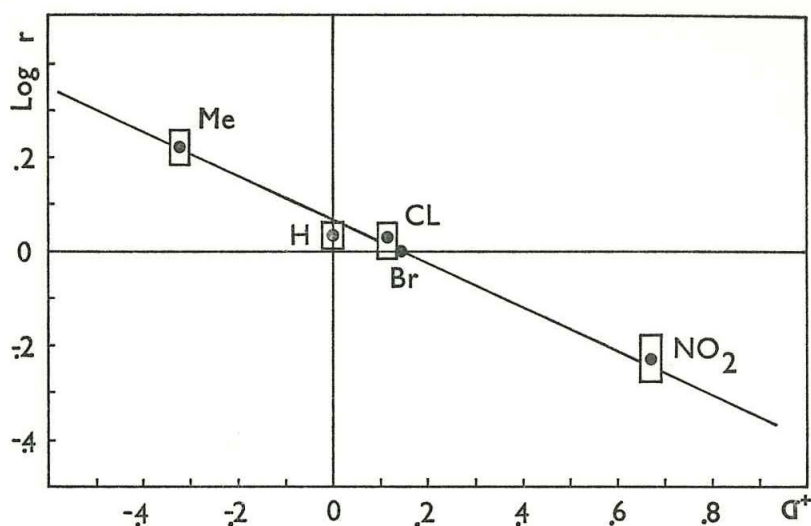


Fig. 4 — Reactividades relativas de estirenos com radicais *p*-toluenossulfonilo em função das constantes σ^+ (substituições electrófilas aromáticas), na presença de inibidor (ácido pícrico).

5. Pormenores experimentais e cálculos

5. 1. Competições

As reacções de competição foram efectuadas do modo seguinte:

— Para um tubo de vidro pírrex, de capacidade de cerca de 12 cm³ pesaram-se, rigorosamente, massas m_A e m_B das duas olefinas a estudar.

No caso de reacções na presença de inibidor, adicionou-se em seguida o inibidor (m_{In}). A solução foi diluída a 10 cm³ com benzeno, o tubo envolto em papel preto, e adicionado o iodeto de *p*-toluenossulfonilo (m_{RI}). Rolhou-se o tubo, agitou-se e homogeneizou-se durante 1-2 minutos, e colocou-se o tubo no reactor representado na fig. 5, onde permaneceu durante 30 minutos, à temperatura de 43 °C.

Terminada a irradiação, os tubos foram novamente envoltos com papel preto e arrefecidos em água corrente. O padrão interno (m_s) era rigorosamente pesado em tubos de ustulação vulgares, cortados a meio, que depois eram introduzidos na solução irradiada. No caso de reacções efectuadas na

ausência de inibidor, este era adicionado juntamente com o padrão interno, logo que a irradiação terminava.

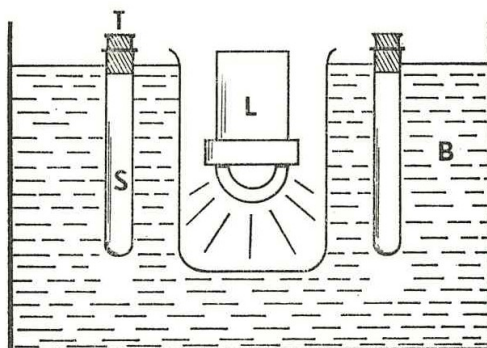


Fig. 5 — *Reactor fotoquímico.*

T — Tubos de reacção;
L — Lâmpada de vapor de mercúrio;
B — Banho termostático (água);
S — Soluções a reagir.

As soluções de reacção eram homogeneizadas durante 10-15 minutos e sujeitas então a análise cromatográfica.

5. 2. Análise cromatográfica

5. 2. 1. Processo analítico

A separação cromatográfica das várias olefinas efectuou-se utilizando um cromatógrafo de fase gasosa dos fabricantes PYE, modelo 14, série 104, equipado com um detector de ionização de chama de hidrogénio. Utilizou-se azoto como gás transportador. A natureza das colunas cromatográficas será indicada oportunamente.

As áreas das bandas cromatográficas foram medidas com um integrador electrónico dos fabricantes KENT, tipo Chromalog 2, com uma precisão mínima de $\pm 0,5 \%$ ($\pm 0,1 \%$ para sinais de intensidade máxima).

As massas de olefinas A e B, presentes após irradiação das soluções, determinaram-se pelo método do padrão interno, a partir das áreas das bandas cromatográficas correspondentes ao padrão (A_S) e olefinas (A_A e A_B), depois de calculados os factores de correcção (F_A e F_B) correspondentes. Estes

foram deduzidos de soluções padrões de composição tanto quanto possível próxima da solução problema, utilizando a expressão (11).

$$(11) \quad F = \frac{m}{m_s} \cdot \frac{A_s}{A} \quad \therefore \quad m = F \cdot A \cdot \frac{m_s}{A_s} \quad (12)$$

As análises das soluções e dos padrões efectuaram-se nas mesmas condições e no mesmo dia.

5. 2. 2. Exemplo típico

Neste exemplo apresentam-se, em pormenor, todos os resultados numéricos que permitiram o cálculo das composições das misturas de competição entre estireno (E) e *p*-bromoestireno (BE).

Da sua leitura depressa se compreende que, a repetir-se o mesmo pormenor com as outras reacções de competição, o texto se tornava sem interesse e muito fastidioso.

Soluções iniciais: quantidades em mg (milimoles) por tubo (10 cm³).

Tubo	E	BE	TolSO ₂ I
1	162,1 (1,55)	221,8 (1,21)	84,2 (0,30)
2	140,3 (1,34)	144,3 (0,79)	88,0 (0,31)
3	85,5 (0,82)	180,8 (0,99)	94,6 (0,34)
4	131,5 (1,26)	294,0 (1,61)	92,7 (0,33)
5	133,8 (1,28)	212,0 (1,16)	74,5 (0,26)
6	170,5 (1,64)	244,7 (1,34)	88,4 (0,31)

Condições de reacção: 30 minutos de irradiação a 43,0 °C.

Análise cromatográfica:

- Coluna de vidro, com $l = 1$ m e $\Phi = 0,8$ cm, cheia com carbowax 20 M (20 %) tratado com ácido terftálico, em chromosorb W, 80-100 mesh (80 %), designada abreviadamente por «20 % carbowax».
- Condições de análise: temp. = 98 °C (e 109 °C); $A = 10^4$; $v = 5$ µl.
- Padrão interno (S): dureno.
- Análise efectuada na presença de 2,4,6-tritercbutilfenol como inibidor (6 mg).

— Tempos de retenção (minutos) a 98 °C: E — 3,1 ; S — 7,4 ;
BE — 22,9.

— Resultados:

N.º (m _S)	A _E	A _S	A _{BE}	1.ª aproximação		Notas
				m _E	m _{BE}	
1 (104,3)	12 392	7904	7450	164	197	a) c)
	11 611	7492	7091	162	197	
2 (106,3)	10 133	7981	4619	135	123	a) c)
	9 644	7665	4426	134	122	
3 (101,3)	5 568	7286	5515	69,5	162	b) c)
	5 488	7162	5506	69,9	165	
4 (105,1)	9 143	7574	9607	114	282	b) c)
	8 773	7300	9278	114	282	
5 (104,7)	9 179	7953	6995	121	184	a) d)
	9 207	7998	7047	120	184	
6 (101,2)	11 173	7377	7806	153	214	a) d)
	11 142	7356	7781	153	214	

Notas: m_S, m_E e m_B em mg/tubo (10 cm³).

a) b) Massas calculadas em primeira aproximação pela equação (12) utilizando

a) F_E = 1,00; F_{BE} = 2,00

b) F_E = 0,90; F_{BE} = 2,12

c) t = 109 °C; N₂ = 6 psi

d) t = 98 °C; N₂ = 7 psi

Baseados nas massas obtidas em primeira aproximação, prepararam-se soluções padrões de composição tanto quanto possível semelhante à das soluções problema. A partir da análise cromatográfica destas soluções (no geral duas em cada dia) determinaram-se melhores factores de correcção utilizando a equação (11). Os factores de correcção definitivos foram deduzidos de gráficos $F = f(m/100 \text{ mg de S})$ construídos para pares de padrões analisados no mesmo dia.

Tivemos de proceder deste modo em virtude da dificuldade de pesar massas pequenas preestabelecidas de olefinas (líquidos).

Os resultados das análises das soluções padrões foram os seguintes (massas em $\text{mg}/5 \text{ cm}^3$):

Padrão	m_E	m_S	m_{BE}	A_E	A_S	A_{BE}	F_E	F_{BE}	Nota
P_1	92,8	54,5	114,3	17 806 17 809	9 161 9 191	9 083 9 217	0,88 0,88	2,12 2,09	c)
P_2	91,7	54,1	57,6	17 791 17 482	9 351 9 278	4 678 4 614	0,89 0,90	2,13 2,14	c)
P_3	37,0	53,9	77,4	6 335 6 402	9 398 9 482	6 369 6 481	1,02 1,02	2,12 2,12	c)
P_4	80,1	57,6	141,6	15 048 14 890	10 009 9 838	11 843 11 746	0,92 0,92	2,06 2,07	c)
P_5	106,7	96,3	—	9 089 8 878	8 350 8 124	— —	1,01 1,01	— —	d) e)
P_6	136,0	104,8	—	11 391 10 882	9 261 8 629	— —	1,05 1,03	— —	d) e)
P_7	—	50,6	74,8	— —	8 797 9 011	6 082 6 360	— —	2,14 2,10	d)
P_8	—	50,6	115,5	—	9 051 9 482	9 732 10 331	— —	2,12 2,10	d)

e) massas por 10 cm^3

As massas corrigidas, bem como os coeficientes de correcção utilizados, foram os seguintes:

	Tubo					
	1	2	3	4	5	6
m_E	143	119	79	123	123	161
F_E	0,88	0,88	1,02	0,97	1,02	1,05
m_{BE}	209	130	164	274	195	226
F_{BE}	2,12	2,11	2,12	2,06	2,12	2,11

A partir dos valores de M_E e m_{BE} finais e iniciais, calcularam-se as reactividades relativas utilizando a expressão

$$(9) \quad r_{BE}^E = \frac{\log m_E - \log m_E^0}{\log m_{BE} - \log m_{BE}^0}$$

Tubo	r_{RE}^E
1	2,08 (*)
2	1,58
3	0,81
4	0,97
4	0,97
5	1,03
6	0,75

Valor médio: 1,20.

Desvio padrão: 0,79.

Valor médio excluindo o resultado assinalado: 1,03.

Desvio padrão correspondente = 0,33.

5. 3. Precisão mínima das análises

5. 3. 1. Coeficientes de correcção (F)

A precisão mínima dos coeficientes de correcção foi calculada por aplicação da conhecida equação de propagação dos erros à equação (11). As precisões mínimas das medições directas foram consideradas como:

$$\Delta m = \Delta m_s = \pm 0,2 \text{ mg (balança analítica)}$$

$$\Delta A = \Delta A_s = \pm 0,5 \% \text{ (integrador)}$$

Nestas condições o cálculo conduziu a

Tubo	$F_E \pm \Delta F_E$	$F_{BE} \pm \Delta F_{BE}$
1	0,88 $\pm$ 0,03	2,12 $\pm$ 0,02
2	0,88 $\pm$ 0,04	2,11 $\pm$ 0,02
3	1,02 $\pm$ 0,04	2,12 $\pm$ 0,02
4	0,97 $\pm$ 0,03	2,06 $\pm$ 0,02
5	1,02 $\pm$ 0,04	2,12 $\pm$ 0,02
6	1,05 $\pm$ 0,03	2,11 $\pm$ 0,02

5. 3. 2. Massas de olefinas

Dum modo semelhante calcularam-se as precisões mínimas correspondentes às massas de olefinas, m_E e m_{BE} , a partir da expressão derivada de (12). As precisões mínimas das medidas directas foram igualmente tomadas como:

$$\Delta m_S = \pm 0,2 \text{ mg (balança analítica)}$$

$$\Delta A_E = \Delta A_E = \Delta A_{BE} = \pm 0,5 \% \text{ (integrador)}$$

$$\Delta F_E = 0,03 \text{ a } 0,04 \text{ (cálculo)}$$

$$\Delta F_{BE} = 0,02 \text{ (cálculo)}$$

Tubo	$m_E \pm \Delta m_E$	$m_{BE} \pm \Delta m_{BE}$
1	143 ± 4	209 ± 2
2	119 ± 5	130 ± 2
3	79 ± 3	164 ± 2
4	123 ± 4	274 ± 2
5	123 ± 4	195 ± 2
6	161 ± 4	226 ± 2

5. 3. 3. Reactividades relativas

A precisão mínima das reactividades relativas, r_{EB}^E , pode calcular-se aplicando a equação de propagação dos erros à função (9). A expressão obtida é bastante complicada, conduzindo a cálculos muito laboriosos para determinar Δr_{BE}^E .

Na literatura ³⁹ aparecem, porém, dados que permitem determinar as precisões mínimas de tais reactividades em função da precisão mínima das análises. Embora tais valores se apliquem ao momento, no decorrer da reacção, em que a precisão é maior, servem para nos fornecer uma ordem de grandeza das precisões das nossas determinações. Deste modo, para reactividades relativas da ordem de grandeza de 1-2 e precisões mínimas de análise de 1-3 %, os valores de Δr_M^M localizam-se no intervalo 5-30 %.

Isto mostra o interesse em que as análises das misturas de competição sejam tão precisas quanto possível.

5. 4. Outras competições

Apresenta-se seguidamente o resumo das reacções de competição na ausência de inibidor, bem como as condições de análise cromatográfica e resultados obtidos.

5. 4. 1. Competição entre *p*-metilestireno (ME) e *p*-bromoestireno (BE)

Tubo	Massas iniciais — mg (milimoles)			r_{BE}^{ME}
	ME	BE	TolSO ₂ I	
1	109,3 (0,93)	179,0 (0,98)	80,6 (0,28)	1,72
2	175,0 (1,48)	312,9 (1,71)	85,0 (0,29)	1,11
3	226,9 (1,92)	229,8 (1,26)	85,1 (0,29)	1,50
4	114,5 (0,98)	166,6 (0,91)	75,7 (0,27)	1,53
5	141,5 (1,20)	209,5 (1,14)	72,8 (0,26)	2,41 (*)

(*) Resultado rejeitado.

Valor médio de $r_{BE}^{ME} = 1,46$.

Desvio padrão = 0,26.

Análise cromatográfica:

Coluna: 20 % carbowax.

Temp. = 98 °C ; A = 10⁴ ; v = 5μl ; N₂ = 7 psi.

Tempos de retenção (minutos): ME — 5,2 ; S — 7,4 ; BE — 22,9.

Padrão interno (S): durenó.

5. 4. 2. Competição entre *p*-cloroestireno (CE) e *p*-bromoestireno (BE)

Tubo	Massas iniciais — mg (milimoles)			r_{BE}^{CE}
	CE	BE	TolSO ₂ I	
1	115,2 (0,83)	115,6 (0,63)	95,1 (0,34)	0,65
2	202,3 (1,46)	77,4 (0,42)	60,6 (0,21)	0,48
3	113,1 (0,82)	177,8 (0,97)	91,5 (0,32)	0,88
4	182,0 (1,31)	203,5 (1,11)	63,2 (0,22)	0,52
5	143,3 (1,03)	250,3 (1,37)	60,4 (0,21)	0,55
6	115,3 (0,83)	285,7 (2,06)	82,5 (0,29)	0,38
7	285,7 (2,06)	105,4 (0,58)	91,5 (0,32)	0,60

Valor médio de $r_{BE}^{CE} = 0,58$.

Desvio padrão = 0,16.

Análise cromatográfica:

Coluna: 20 % carbowax.

Temp. = 111 °C ; $A = 10^4$; $v = 5 \mu l$; $N_2 = 6$ psi.

Tempos de retenção (minutos): S — 6,5 ; CE — 9,3 ; BE — 17,5.

Padrão interno (S): durenó.

5. 4. 3. Competição entre *m*-nitroestireno (NE) e *p*-bromoestireno (BE)

Tubo	Massas iniciais — mg (milimoles)			r_{BE}^{NE}
	NE	BE	Tol SO ₂ I	
1	130,0 (0,86)	165,1 (0,90)	80,5 (0,29)	0,56
2	105,0 (0,70)	134,2 (0,73)	109,2 (0,39)	0,62
3	223,9 (1,49)	247,0 (1,35)	110,0 (0,39)	0,65
4	292,5 (1,94)	317,3 (1,79)	161,3 (0,57)	0,47

Valor médio de $r_{BE}^{NE} = 0,58$.

Desvio padrão = 0,08.

Análise cromatográfica:

Coluna: de vidro, com as dimensões citadas anteriormente, cheia com succinato de polietilenoglicol (5 %) em embacel, 60-100 mesh (95 %). Referida abreviadamente por «5 % PEGS».

Temp. = 100 °C ; $A = 10^4$; $v = 5 \mu l$; $N_2 = 7$ psi.

Tempos de retenção (minutos): BE — 3,0 ; S — 9,4 ; NE — 17,0.

Padrão interno (S): *p*-nitrotolueno.

5. 4. 4. Competições com *p*-metoxiestireno

Várias competições efectuadas com *p*-metoxiestireno revelaram extensa polimerização da olefina, que era totalmente consumida, mesmo quando em elevado excesso relativamente ao iodeto de sulfonilo.

5. 5. Competições na presença de ácido pícrico

As reacções foram efectuadas na presença de 1 ml de solução benzénica de ácido pícrico a 5 % e 9 ml de benzeno. As condições de reacção foram as mesmas das competições na ausência de inibidor.

5. 5. 1. Competição entre *p*-metilestireno (ME) e *p*-bromoestireno (BE)

Tubo	Massas iniciais — mg (milimoles)			r_{BE}^{ME}
	ME	BE	TolSO ₂ I	
1	110,5 (0,94)	151,0 (0,83)	123,3 (0,44)	1,57
2	222,1 (1,88)	187,5 (1,02)	125,1 (0,44)	1,63
3	122,2 (1,04)	245,3 (1,34)	128,8 (0,46)	1,71
4	109,2 (0,92)	339,4 (1,85)	121,3 (0,43)	1,93

Valor médio de $r_{BE}^{ME} = 1,71$.

Desvio padrão = 0,16.

Análise cromatográfica: como em 5.4.1.

5. 5. 2. Competição entre estireno (E) e *p*-bromoestireno (BE)

Tubo	Massas iniciais — mg (milimoles)			r_{BE}^E
	E	BE	TolSO ₂ I	
1	122,0 (1,17)	230,6 (1,26)	136,3 (0,48)	1,04
2	85,0 (0,82)	286,3 (1,56)	123,0 (0,44)	1,09
3	176,1 (1,69)	194,9 (1,07)	126,0 (0,45)	0,98
4	87,2 (0,84)	155,9 (0,85)	126,4 (0,45)	1,16
5	130,8 (1,25)	136,8 (0,75)	126,6 (0,45)	1,16

Valor médio de $r_{EB}^E = 1,09$.

Desvio padrão = 0,08.

Análise cromatográfica: como em 5.2.2.

5. 5. 3. Competição entre *p*-cloroestireno (CE) e *p*-bromoestireno (BE)

Tubo	Massas iniciais — mg (milimoles)			r_{BE}^{CE}
	CE	BE	TolSO ₂ I	
1	94,2 (0,68)	208,4 (1,14)	123,0 (0,44)	1,18
2	116,7 (0,84)	137,7 (0,75)	120,9 (0,43)	1,02
3	255,0 (1,84)	200,0 (1,09)	120,9 (0,43)	1,05
4	193,0 (1,39)	179,0 (0,98)	122,1 (0,43)	1,12
5	185,0 (1,33)	289,3 (1,58)	136,0 (0,48)	1,10

Valor médio de $r_{BE}^{CE} = 1,09$.

Desvio padrão = 0,06.

Análise cromatográfica: como em 5.4.2.

5. 5. 4. Competição entre *m*-nitroestireno (NE) e *p*-bromoestireno (BE)

Tubo	Massas iniciais — mg (milimoles)			r_{BE}^{NE}
	NE	BE	TolSO ₂ I	
1	195,8 (1,30)	147,6 (0,81)	126,1 (0,45)	0,60
2	335,8 (2,24)	158,8 (0,87)	154,8 (0,55)	0,66
3	202,1 (1,35)	267,4 (1,46)	142,1 (0,50)	0,53
4	141,0 (0,94)	245,1 (1,34)	127,6 (0,45)	0,47
5	137,8 (0,92)	184,5 (1,01)	143,4 (0,51)	0,52
6	207,1 (1,38)	348,7 (1,91)	148,0 (0,52)	0,56

Valor médio de $r_{BE}^{NE} = 0,56$.

Desvio padrão = 0,07.

Análise cromatográfica: como em 5.4.3.

5. 6. Extensão de reacções na coluna durante a análise cromatográfica

5. 6. 1. Análise na ausência de inibidor

Preparou-se uma solução de estireno (106,9 mg), cloroestireno (102,5 mg) e durenó (99,4 mg) em 10 cm³ de benzeno e efectuou-se a análise cromatográfica da solução a 110 °C, na coluna «20 % carbowax». A partir do cromatograma calcularam-se os factores de correcção respectivos ($F_E = 0,96$; $F_{CE} = 1,30$).

A 1,00 cm³ da solução, contida num tubo envolto em papel preto, adicionou-se iodeto de *p*-toluenossulfonilo (16,5 mg), homogeneizou-se durante alguns minutos e analisou-se a solução por C.F.G., nas mesmas condições da solução inicial. Utilizando os factores de correcção previamente determinados, calcularam-se as massas de estireno e cloroestireno: $m_E = 102,5$ mg; $m_{CE} = 99,3$ mg.

Verificou-se, assim, um consumo de olefinas de 4,1 % (estireno) e 3,1 % (*p*-cloroestireno) e de iodeto de *p*-toluenossulfonilo de 11 % (calculado a partir da diminuição de massas de olefinas).

5. 6. 2. Análise na presença de inibidor.

a) 2.4.6 — Tritercbutilfenol

Numa solução de estireno (175,2 mg), *p*-metilestireno (175,0 mg), durenó (108,4 mg) e iodeto de *p*-toluenossulfonilo (116,0 mg) em benzeno (10 cm³), quando analisada a cerca de 90 °C numa coluna «20 % carbowax», na presença de 6 mg de inibidor, houve o seguinte consumo de olefinas e de iodeto de sulfonilo:

Estireno	1,2 %
<i>p</i> -Metilestireno	7,4 %
TolSO ₂ I	32 %

b) 2.4.6 — Trinitrofenol (ácido pícrico)

Na mesma solução de olefinas e durenó, analisada na presença de 66 mg de iodeto de *p*-toluenossulfonilo e 50 mg de inibidor, houve uma diminuição de olefinas e de iodeto de sulfonilo da seguinte ordem de grandeza:

Estireno	1,7 %
<i>p</i> -Metilestireno	3,4 %
TolSO ₂ I	35 %

5. 6. 3. Conclusão

Estes resultados mostram a importância de a adição ser tão completa quanto possível, pois, mesmo na presença de inibidores, ocorre na coluna uma reacção entre o iodeto de sulfonilo e as olefinas em extensão apreciável.

6. Preparação e origem dos principais reagentes

6. 1. Iodeto de *p*-toluenossulfonilo ⁴⁰

Foi preparado por reacção de iodo com *p*-toluenossulfinato de sódio obtido ⁴¹ da redução do cloreto de ácido respectivo com zinco em pó.

6. 2. Benzeno

Produto pró-análise, B.D.H., seco com CaCl_2 e destilado.

6. 3. Estireno

Reagente B.D.H., bidestilado, p. e. 37-38 °C/10 mm ; 42-43 °C/18 mm.

6. 4. *p*-Metilestireno

Esta olefina obteve-se por desidratação de 1-(*p*-tolil)etanol, preparado a partir de *p*-tolualdeído e iodeto de metilmagnésio ⁴². A olefina, depois de bidestilada (p. e. 63 °C/20 mm), foi conservada, ao abrigo da luz, no congelador do frigorífico. Rendimento: 19 %.

6. 5. *p*-Cloroestireno

Obteve-se por descarboxilação do ácido *p*-clorocinâmico em quinolina, na presença de cobre ⁴³. O ácido cinâmico sintetizou-se por condensação de *p*-clorobenzaldeído e ácido malónico, na presença de um pouco de piridina.

A olefina bidestilada (p.e. 39,5 °C/0,3 mm) foi conservada no frigorífico, no estado sólido, ao abrigo da luz. Rendimento: 26 %.

6. 6. *m*-Nitroestireno

Foi sintetizado do mesmo modo que 6.5, a partir de *m*-nitrobenzaldeído e ácido malónico ⁴⁴. A olefina foi bidestilada (79 °C/0,3 mm) e guardada no frigorífico, no estado sólido, ao abrigo da luz. Rendimento: 30 %.

6. 7. *p*-Metoxiestireno

Igualmente preparada por descarboxilação do ácido *p*-metoxicinâmico ⁴³, obtido de *p*-anisaldeído e ácido malónico. Bidestilada (p. e. 72-73 °C/0,5 mm), foi conservada ao abrigo da luz no frigorífico, no estado sólido. Rendimento: 11%.

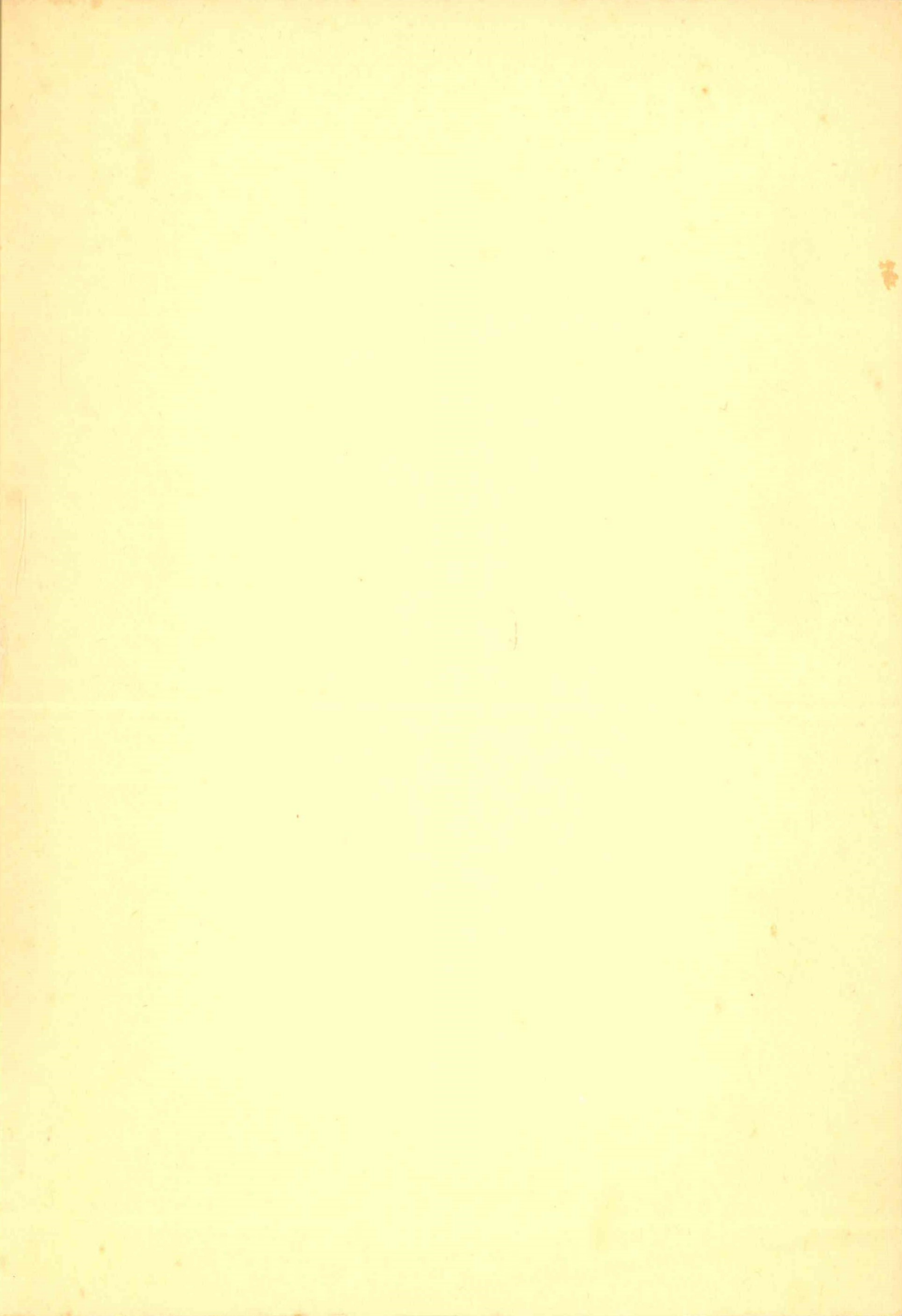
6. 8. *p*-Bromoestireno

Este composto era um produto KOCH-LIGHT e foi bidestilado (48 °C/0,3 mm), sendo igualmente conservado no estado sólido no frigorífico, ao abrigo da luz.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — CORRÊA; a) *Radical Reactions of Sulphur Compounds*, 1966 (dissertação para doutoramento em Oxford); b) *Reacções de Radicais Sulfonilo*, 1967 (dissertação para doutoramento no Porto).
- 2 — SYKES, *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, Longmans, 1965, pág. 61.
- 3 — PRYOR, *Free Radicals*, McGraw Hill, 1966, pág. 14.
- 4 — TEDDER, *Quart. Revs.*, 1960, **14**, 336.
- 5 — FREDRICKS e TEDDER, *J. Chem. Soc.*, 1960, 144.
- 6 — RUSSEL e WILLIAMSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2357; WALLING e MILLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4181; PEARSON e MARTIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3142.
- 7 — FRIEDRICH, ANDREWS e KEEFER, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 944.
- 8 — SAKURI, HOSOMI e KUMADA, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 993.
- 9 — PRYOR, ref. 3, pág. 174.
- 10 — YAMAMOTO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1967, **40**, 642.
- 11 — MAYO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **65**, 2324.
- 12 — YAMAMOTO e AZUMI, *Reports of Himeji Inst. of Technology*, 1960, **11**, 152; 1960, **12**, 79; 1961, **13**, 77 e 83.
- 13 — YAMAMOTO e OTSU, *Chem. & Ind. (London)*, 1967, 789.
- 14 — MELVILLE e ARLMAN, *Proc. Roy. Soc. London*, 1952, *A* **200**, 337 e 358.
- 15 — WALLING, *Free Radicals in Solution*, J. Wiley, 1957, pág. 145.
- 16 — PRYOR, ref. 3, pág. 16. WALLING, ref. 15, pág. 145.
- 17 — WALLING, ref. 15, pág. 474.
- 18 — SWAIN, STOCKMAYER e CLARKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5426.
- 19 — COOPER, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2408.
- 20 — WALLING, ref. 15, pág. 85.
- 21 — WALLING, ref. 15, pág. 90.
- 22 — WALLING, BRIGGS, WOLFSTEIN e MAYO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1537.
- 23 — MAYO e LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1594.
- 24 — WALLING, ref. 15, pág. 136.
- 25 — WALLING, SEYMOUR e WOLFSTIRN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2559.
- 26 — CORRÊA, ref. 1. b) pág. 99 e 133.
- 27 — CORRÊA e WATERS, *J. Chem. Soc. (C)*, 1968, 1874 e 1880.
- 28 — CORRÊA, ref. 1. b) pág. 84.
- 29 — CORRÊA, resultados não publicados.
- 30 — CORRÊA, ref. 1. b) pág. 72.
- 31 — BRUCE e DAWES, *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 645.

- 32 — CORRÊA, ref. 1. b) pág. 133.
- 33 — CORRÊA, resultados não publicados.
- 34 — CORRÊA, ref. 1. b) pág. 137-150.
- 35 — RUSSELL e WILLIAMSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **86**, 2359.
- 36 — INGOLD, *Structure and Mecanism in Organic Chemistry*, G. Bell & Sons, 1969 (2.^a edição), pág. 1207; STOCK e BROWN, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Ed. V. Gold, Academic Press, Vol. I, 1963, pág. 89.
- 37 — RUSSELL e WILLIAMSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **86**, 2360; HOWARD e INGOLD, *Can. J. Chem.*, 1963, **41**, 1744.
- 38 — Refs. 15 (pág. 134), 22, 25 e 37.
- 39 — LEE, *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, Technique of Organic Chemistry, Ed. por Friess e Weissberger, Interscience Publishers Inc., Vol. VIII, 1953, pág. 110.
- 40 — Ref. 26, pág. 193.
- 41 — Org. Synth., coll. vol. I, J. Wiley, pág. 492.
- 42 — BROOKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1295.
- 43 — WALLING e WOLFSTIRN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 852.



biblioteca
municipal
barcelos



29626

Fenómenos polares em reacções
homolíticas